

ETUDES

SUR LA

Composition et l'Analyse
des Vins

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 13 Juillet 1927

PAR

A. GAGNIÈRE

LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

PRIX DE LA VILLE DE MONTPELLIER

PRÉPARATEUR DÉLÉGUÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier (Mention Pharmacie)

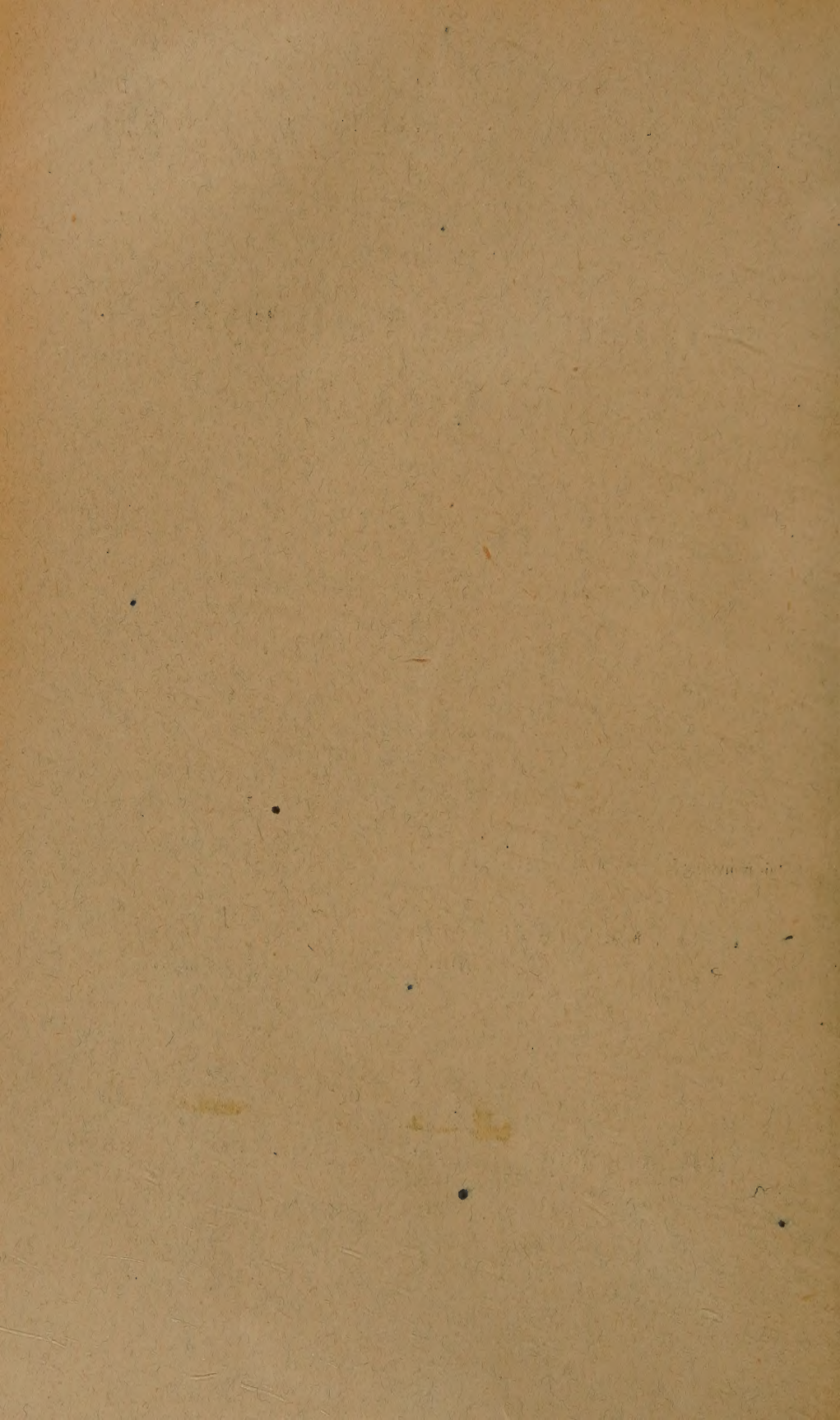
JURY : { MM. TARBOURIECH, Professeur, *Président*.
FONZES-DIACON, Professeur.
CANALS, Agrégé. } *Assesseurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA MANUFACTURE DE LA CHARITÉ

(Pierre-Rouge)

1927



ÉTUDES

SUR LA

COMPOSITION ET L'ANALYSE
DES VINS

ETUDES

SUR LA

Composition et l'Analyse des Vins

THÈSE

présentée et publiquement soutenue devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

Le 13 Juillet 1927

PAR

A. GAGNIÈRE

LAURÉAT DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

PRIX DE LA VILLE DE MONTPELLIER

PRÉPARATEUR DÉLÉGUÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier (Mention Pharmacie)

JURY : { MM. TARBOURIECH, Professeur, *Président*.
FONZES-DIACON, Professeur.
CANALS, Agrégé. } *Assesseurs.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE DE LA MANUFACTURE DE LA CHARITÉ

(Pierre-Rouge)

1927

Faculté de Pharmacie de Montpellier

MM.

ADMINISTRATION

G. MASSOL (✱, I. P. ☉).....	<i>Doyen.</i>
A. ASTRUC (✱, I. P. ☉).....	<i>Assesseur.</i>
GILLET (✱, ✱, A. ☉).....	<i>Secrétaire.</i>
IZARD (I. P. ☉).....	<i>Secrétaire honoraire.</i>

MM.

PROFESSEURS

G. MASSOL (✱, I. P. ☉).....	<i>Physique appliquée.</i>
H. IMBERT (I. P. ☉).....	<i>Analyse chimique.</i>
H. FONZES-DIACON (✱, I. P. ☉, ✱).....	<i>Chimie minérale.</i>
A. ASTRUC (✱, I. P. ☉).....	<i>Pharm. galénique et industrielle.</i>
HOLLANDE (I. P. ☉).....	<i>Zoologie et microbiologie.</i>
P. J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☉).....	<i>Chimie organique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☉).....	<i>Botanique et matière médicale.</i>
A. FAUCON (✱, I. P. ☉, ✱, C. ✱, G. O. ✱).....	<i>Pharmacie chimique.</i>

MM.

PROFESSEURS HONORAIRES

F. JADIN (✱, I. P. ☉), Doyen de la Faculté de Pharm. de Strasbourg.
ASTRE (I. P. ☉).

MM.

CHARGÉS DE COURS

H. IMBERT (I. P. ☉).....	<i>Toxicologie.</i>
A. ASTRUC (✱, I. P. ☉).....	<i>Hydrologie.</i>
P. J. TARBOURIECH (✱, I. P. ☉).....	<i>Chimie biologique.</i>
A. JUILLET (I. P. ☉).....	<i>Botanique.</i>
A. FAUCON (✱, I. P. ☉, ✱, C. ✱, G. O. ✱).....	<i>Fonctions en chimie organique.</i>
HOLLANDE (I. P. ☉).....	<i>Zoologie.</i>
MOYE, prof. Fac. Droit (✱, I. P. ☉).....	<i>Législation pharmaceutique.</i>



AGRÉGÉ

M. E. CANALS (A. ☉),

MM.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

E. CANALS (A. ☉).....	<i>Physique.</i>
L. FARRÉ (I. P. ☉).....	<i>Chimie et Pharmacie.</i>
N.....	<i>Histoire naturelle.</i>

NOTA. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON CHER MAÎTRE

Monsieur le Professeur P.-J. Tarbouriech

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A. G.

A MONSIEUR LE DOCTEUR FONZES-DIACON

PROFESSEUR DE CHIMIE MINÉRALE

A LA FACULTÉ DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

A MONSIEUR LE PROFESSEUR CANALS,

AGRÉGÉ DE PHARMACIE

DOCTEUR ÈS SCIENCES

A TOUS MES PROFESSEURS
DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE.

A. G.

MEIS ET AMICIS.

A. G.

AVANT-PROPOS

Ce travail termine un long séjour à la Faculté de Pharmacie. Il renferme le souvenir de notre vie d'étudiant ; il nous rappelle les précieuses leçons de nos Maîtres, des heures de labeur fécondes, des moments de bonne camaraderie et quelquefois aussi des succès imprévus et des joies inespérées. Tout cela constitue un passé inoubliable... Nous le quittons plein d'émotion, de regrets et de reconnaissance.

Notre reconnaissance s'adresse plus particulièrement à Monsieur le Professeur Tarbouriech, notre président de thèse. Au seuil de nos études, il nous ouvrit son laboratoire et pendant quatre ans nous prodigua ses conseils pleins de bienveillance et d'encouragement. Le travail que nous produisons aujourd'hui a été entrepris sur son initiative et que de fois avons-nous mis sa patience à l'épreuve!... Cependant nous avons toujours rencontré en lui le même dévouement et la même science. Les mots manquent de force pour lui dire notre gratitude ; il est des sentiments qui ne s'expriment pas, — nous en ressentons de tels pour celui qui fut et demeurera « notre Maître ».

Que Monsieur le Professeur Fonzes-Diacon soit également remercié. Son enseignement lumineux a laissé profondément gravé dans notre mémoire un souvenir indestructible. Aussi est-ce avec joie que nous avons appris qu'il nous faisait le grand honneur de siéger dans notre jury de thèse.

La présence de Monsieur le Professeur Canals, elle aussi, nous procure un vif plaisir. Au cours de nos études nous avons eu de nombreuses marques de sa sympathie ; aujourd'hui il a bien voulu nous en donner une nouvelle, nous l'en remercions bien sincèrement.

Nous tenons enfin à unir dans un geste de reconnaissance et d'adieu tous nos Maîtres de la Faculté de Pharmacie ; à cause d'eux nous pouvons regarder l'avenir...

A. G.

ÉTUDES

SUR LA

COMPOSITION ET L'ANALYSE DES VINS

INTRODUCTION.

L'usage de l'anhydride sulfureux en œnologie est fort ancien. Longtemps empirique il est devenu rationnel lorsque la bactériologie a permis de montrer le rôle de cet agent chimique sur les micro-organismes qui sont les principales causes des maladies des vins.

On sait actuellement que le gaz sulfureux dissous dans le moût se partage en deux lots. L'un se combine aux sucres et aux matières colorantes, contribue à dissoudre plus de substances extractives mais n'a aucun pouvoir antiseptique. L'autre reste à l'état libre et possède une puissante action sur les ferments spontanément apportés par les raisins : il précipite ou tue les bacilles et les bactéries et arrête momentanément le développement des levures.

Puis, peu à peu, l'acide sulfureux libre diminue, soit qu'il se combine aux substances possédant une fonction aldéhydique, soit qu'il s'oxyde pour donner de l'acide sulfurique, soit enfin qu'il s'évapore ; et, au-dessous d'une certaine dose très faible, environ quinze milligrammes par litre, les levures peuvent re-

prendre leur activité et la fermentation se déclanche.

« Cependant d'autres micro-organismes plus grossiers, tels que les fleurs de vin et les spores de moisissures, paraissent plus résistants à l'action de l'acide sulfureux que les levures elles-mêmes ; mais ils sont plus sensibles à l'action de l'alcool produit et tombent dans les lies dès qu'il s'est formé quelques degrés centésimaux d'alcool » (1).

L'acide sulfureux a donc une action très importante qui s'exerce avant le départ de la fermentation : il permet une sélection des levures alcooliques les plus vigoureuses, et supprime dès le début toute action microbienne ou diastasique.

Ce sont ces propriétés importantes, d'abord uniquement révélées par l'expérience mais inexplicées, qui justifient l'emploi toujours plus fréquent de l'anhydride sulfureux en œnologie.

* * *

Il nous a semblé intéressant de rappeler ici les diverses sources de gaz sulfureux utilisées pour cet usage.

Longtemps les vieux vignerons se sont contentés de « mécher » fortement les fûts destinés à recevoir les produits de leur vendange : ils faisaient brûler à l'intérieur de ces récipients des bandes de toile ou de carton d'amiante (2) préalablement plongées dans un bain de soufre en fusion.

Ce procédé présente de graves inconvénients. Tout d'abord une partie du soufre fondant sous l'action

(1) L. Semichon, *Ann. des falsif.*, 1925, p. 223.

(2) D^r P. Charles : *L'acide sulfureux en œnologie et en œnotéchnie*, p. 7.

de la chaleur dégagée par la combustion tombe au fond du fût et peut faire apparaître dans les vins des combinaisons sulfureuses à odeur d'œuf pourri. D'autre part il est impossible de connaître la quantité d'anhydride sulfureux employée, tout le volume produit ne passant pas dans le vin quand on remplit le fût.

Devant l'imprécision et l'infidélité de ce traitement les œnologues ont été amenés à rechercher d'autres produits permettant d'obtenir des résultats plus constants.

« Le premier qui s'est offert à l'esprit, écrit le Dr P. Carles, est l'acide sulfureux liquide, plus exactement désigné par les mots de dissolution aqueuse d'acide sulfureux. Elle devrait contenir 30 volumes environ d'anhydride. En réalité, le titre de celle du commerce est fort variable et nous avons trouvé de bonnes marques allant de 2,5 à 6 %. Quand elle est récente et bien dosée, elle peut remplacer avantageusement la mèche soufrée. Mais avec les chaleurs de l'été surtout, elle a une grande tendance à perdre son gaz, et plus encore au contact inévitable de l'air, à le transformer en acide sulfurique. Du reste cet acide sulfureux est le plus souvent arsénical. C'est pour ces divers motifs qu'après quelques années de faveur on l'a abandonné » (1).

Sous le nom d'acide sulfureux liquéfié on a utilisé, comme son nom l'indique, le gaz sulfureux liquéfié par le froid et la pression et emmagasiné dans des sortes de siphons qui permettent de le faire détendre, pour l'usage, dans un peu de moût ou dans un peu d'eau. Mais il ne permet pas un dosage correct et d'autre

(1) Dr P. Carles : *L'ac. sulf. en œnol. et en œnotech.*, p. 12.

part ne peut être confié à toutes les mains, son usage étant assez délicat.

Le bisulfite de soude et le bisulfite de chaux ont été, eux aussi, essayés comme producteurs de gaz sulfureux. Leur emploi n'est pas à conseiller, le premier apportant avec la soude un élément étranger au vin et lui communiquant une certaine amertume, le second étant d'une trop grande instabilité.

Seul le métabisulfite de potasse a permis, il y a une trentaine d'années, une application vraiment pratique de l'anhydride sulfureux en œnologie.

Ce sel, appelé aussi anhydrosulfite de potasse, a pour formule $S^2O^5K^2$. Il se trouve dans le commerce en volumineux cristaux offrant une petite surface de contact à l'air et par conséquent de composition assez stable. D'autre part, les bons échantillons fournissent de 53 à 55 pour cent de leur poids d'anhydride sulfureux, ce qui permet dans la pratique, à cause des pertes inévitables, de pouvoir compter sur 50 pour cent : d'où un calcul très facile des doses à utiliser.

On l'emploie soit en dissolvant directement le sel dans un peu de vin ou de moût, soit en utilisant des solutions titrées c'est-à-dire des solutions dont un volume connu renferme un poids fixe d'acide sulfureux.

L'on arrive ainsi à un usage rigoureux, presque mathématique, de l'anhydride sulfureux en œnologie.

*
* * *

L'activité des chercheurs dans ce domaine ne s'est point arrêtée là ; et il y a une quinzaine d'années on a commencé à étudier l'action stimulante de certains

composés chimiques sur le développement des levures. A l'heure actuelle le plus employé de ces produits est incontestablement le phosphate d'ammoniaque dont l'emploi en viniculture fut autorisé par la circulaire du 26 janvier 1910 adressée aux directeurs des laboratoires agréés par le Ministre de l'Agriculture (1).

L'action de ce sel ammoniacal n'est pas niable. Elle permet d'éviter les fermentations irrégulières ou même arrêtées avant la transformation complète du sucre par les levures (par suite d'une élévation ou d'un abaissement brusque de température) en apportant aux levures alcooliques le phosphore et surtout l'azote dont elles ont besoin pour leur bonne prolifération.

Or la présence de quantités plus ou moins grandes de sucre non fermenté dans les vins est une des principales causes de leur altérabilité. On peut donc dire que l'addition aux moûts de phosphate d'ammoniaque permet d'obtenir des vins de meilleure tenue.

Essayant alors de simplifier les traitements vinificateurs on en est venu à associer dans un même produit l'action antiseptique de l'anhydride sulfureux et l'action stimulante du phosphate d'ammoniaque ; d'autant plus que les solutions de ce dernier sel permettent d'obtenir de fortes concentrations en anhydride sulfureux.

D'où l'apparition de spécialités commerciales dites « solutions nutritives » qui ont eu un grand succès dans la pratique, et auxquelles, la guerre en fermant le marché français des produits œnologiques aux métabisulfites allemands, a donné encore un nouvel essor.

(1) *Ann. des Falsif.*, 1910, p. 207 : *Les opérations licites en viniculture.*

Trop de travaux importants ont été publiés à leur sujet pour que nous puissions les résumer brièvement dans une introduction, d'autant plus que c'est leur action sur la composition chimique des vins que nous nous sommes proposé de préciser dans ce travail. Nous leur consacrerons donc un premier chapitre.

Nous exposerons ensuite nos travaux personnels que nous avons groupés de la façon suivante :

Chapitre Deuxième : Préparation, traitement et fermentation des vins.

Chapitre Troisième : Méthodes analytiques, résultats et conclusions.

Enfin nous avons étudié l'acidité réelle des vins et essayé d'appliquer la méthode colorimétrique à sa détermination.

CHAPITRE PREMIER

LES SOLUTIONS SULFUREUSES PHOSPHATÉES EN ŒNOLOGIE.

Il peut paraître étrange, au premier abord, de mettre au même moment dans la vendange ou dans le moût deux produits dont l'action est totalement opposée : l'acide sulfureux, qui ralentit la fermentation et peut même l'arrêter, et le phosphate d'ammoniaque, qui la stimule.

L'explication de ce traitement est cependant assez simple. L'acide sulfureux exerce, en effet, son action antiseptique dès qu'il est ajouté au moût et ce n'est qu'après sa disparition presque totale du milieu que le développement des levures peut se produire. Celles-ci trouvent alors un aliment tout prêt à leur disposition : elles peuvent ainsi mieux se nourrir et pousser plus avant la transformation du sucre en alcool.

Avant d'étudier l'action de ces solutions nutritives sur la composition chimique des vins, il n'est pas inutile de rappeler et de résumer les principaux travaux qui ont été publiés sur leur composition et sur les inconvénients de leur emploi.

I. — Leur Composition.

Les premières solutions sulfureuses phosphatées qui ont été utilisées étaient à base de phosphate triam-

monique et contenaient parfois même un excès d'ammoniaque qui permettait une plus grande concentration en anhydride sulfureux.

Or le 19 août 1921 un décret strictement limitatif n'autorisa l'emploi que des seuls bisulfites alcalins cristallisés purs : métabisulfite de soude ou de potasse, en nature ou après mélange avec d'autres produits également autorisés, tels que les phosphates d'ammoniaque purs et cristallisés.

« Il en résulte, dit M. Fonzes-Diacon (1), que le bisulfite d'ammoniaque ne peut être considéré comme un bisulfite alcalin cristallisé au point de vue œnologique, car il n'existe pas sous cette forme dans le commerce des produits chimiques ; — et comme le décret précité est strictement limitatif, le bisulfite d'ammoniaque qui prend naissance dans une solution saturée de gaz sulfureux devient un produit illicite dont l'emploi est contraire à la lettre du décret.

« Et pourtant si un industriel fait passer à saturation un courant de gaz sulfureux dans une solution de phosphate di-ammonique cristallisé, sel dont l'emploi est autorisé, du bisulfite d'ammoniaque prendra naissance, qui, dans ces conditions, aura une existence légale ; alors qu'il serait illicite de saturer de gaz sulfureux une solution de phosphate di-ammonique préparée extemporanément en ajoutant à une solution renfermant un poids déterminé de phosphate mono-ammonique la quantité d'ammoniaque calculée pour le transformer en bi-ammonique. »

L'emploi du phosphate tri-ammonique serait lui

(1) D^r Fonzes-Diacon, *Ann. des Falsif.*, 1924, p. 277.

aussi, et à plus forte raison, contraire à la lettre du décret.

Dès lors, seules les solutions renfermant de l'acide phosphorique et de l'ammoniaque dans le rapport qui caractérise le phosphate mono et bi-ammonique, doivent être considérées comme conformes au décret du 19 août 1921.

D'autre part, MM. Fonzes-Diacon et Semichon font remarquer que les solutions nutritives à base d'anhydride sulfureux et de phosphate bi-ammonique, contenant toujours du bisulfite d'ammoniaque, peuvent laisser cristalliser du phosphate mono-ammonique qui y est peu soluble ; et, par suite, faire apparaître dans la liqueur une quantité correspondante de phosphate tri-ammonique dont la présence peut entraîner de sérieux ennuis au fabricant.

Aussi, quelques industriels ont, paraît-il, abandonné les premières méthodes de préparation qui les exposaient à des poursuites judiciaires pour ne vendre que de simples solutions de bisulfite de soude et de phosphate d'ammoniaque (1).

« Il serait plus rationnel, conclut M. Fonzes-Diacon, d'autoriser la fabrication de ces produits en partant de l'ammoniaque à une concentration telle qu'elle puisse fixer l'anhydride sulfureux dans une proportion conforme à la garantie, et à cette solution il serait ajouté ensuite, en proportion également convenable, du phosphate mono-ammonique, élément nutritif des levures ».

*
* *

(1) Hubert et Alba, *Ann. des falsif.*, p. 231.

Ces interdictions paraissent d'autant plus mal fondées que l'action stimulante du phosphate d'ammoniaque n'est pas due à l'acide phosphorique mais à l'ammoniaque qu'il contient.

L'on trouve toujours, en effet, dans les vins un excédent de phosphore, soit à l'état de phosphates, soit à l'état de combinaisons organiques ; et, d'autre part, l'addition de phosphate de calcium à un moût n'a aucun effet sur le développement des levures.

Enfin, Sémichon (1) ayant remplacé dans un essai le phosphate d'ammoniaque par du sulfate d'ammoniaque trouve que « la multiplication des cellules de la levure, aussi bien que la quantité de sucre décomposé dans le même temps, s'accroissent sensiblement de la même façon dans les deux cas par rapport au témoin ».

C'est donc bien l'ammoniaque ou si l'on préfère l'N ammoniacal qui est le stimulant de la fermentation et ceci fort probablement parce que l'N des raisins et des moûts se présente en combinaisons organiques mal adaptées à la nutrition des levures.

D'ailleurs, après des expériences analogues, Mensio (2) conseille l'usage du carbonate d'ammoniaque comme aliment des levures, ce sel, d'après cet auteur italien, étant celui qui fournit les meilleurs résultats.

Le bisulfite d'ammoniaque présenterait en outre l'avantage de ne laisser aucune trace de son addition dans les vins, l'anhydride sulfureux étant complètement chassé par le dégagement de gaz carbonique dû à la fermentation, et l'N passant dans le protoplasma des

(1) Sémichon, *Ann. des fals.*, 1925, pp. 133-223.

(2) Mensio, *Ann. des fals.*, 1913, p. 59.

cellules de la levure étant éliminé avec elles dans les lies.

Le phosphate d'ammoniaque a cependant une utilité incontestable puisqu'il permet une plus grande concentration de la liqueur en anhydride sulfureux ; mais il faut alors remarquer que les solutions de ce sel dissolvent d'autant plus de gaz sulfureux qu'elles contiennent plus d'ammoniaque. Par conséquent ce sont les solutions nutritives obtenues en faisant absorber du gaz sulfureux par une solution concentrée de phosphate tri-ammonique qui répondraient le mieux aux besoins de la viniculture.

II. — Inconvénients de leur emploi.

Nous avons vu les avantages certains obtenus par l'emploi des solutions sulfureuses phosphatées : avantages dûs soit à l'action de l'anhydride sulfureux, soit à celle du phosphate d'ammoniaque. Il convient maintenant de signaler au moins brièvement les inconvénients de leur usage en œnologie.

On risque tout d'abord une fermentation trop tumultueuse et par suite une élévation exagérée de la température. Il est donc nécessaire de surveiller cette dernière et au besoin d'essayer de l'abaisser soit en remontant les moûts, soit en utilisant la fermentation continue qui par l'addition fréquente d'une certaine quantité de moût vierge permet de ralentir la fermentation.

Mais l'introduction dans les moûts de phosphate d'ammoniaque peut présenter un danger plus grave, car, dans les conditions actuelles de la préparation des

vins, et surtout des vins blancs, elle est de nature à favoriser l'apparition de la casse blanche.

Les résultats obtenus par Laborde en 1909 (1) et confirmés en 1917 par M. Fonzes-Diacon (2) montrent que le dépôt blanc qui caractérise cette altération est surtout constitué par du phosphate ferrique basique, combiné à de la chaux et à des substances organiques azotées. La présence d'acide phosphorique est constante.

Or l'apparition de la casse blanche dans un vin peut être provoquée par l'addition de petites quantités de sulfate ferreux et de phosphate d'ammoniaque en présence d'un courant d'air. De sorte que l'emploi des solutions sulfureuses phosphatées, en particulier dans la vinification en blanc, semble être une des causes essentielles de la casse blanche des vins.

En 1925, Ventre (3) confirme à son tour ces résultats et conclut « qu'il est manifestement imprudent d'utiliser en vinification des produits qui généralement inutiles peuvent être nuisibles à la bonne tenue et à la conservation des vins ».

Cette dernière opinion est peut-être un peu trop poussée, comme nous aurons l'occasion de le voir dans la suite. D'ailleurs le traitement des moûts par les solutions sulfureuses phosphatées se généralisant de plus en plus, il faut bien croire que leur emploi ne donne pas des résultats par trop déplorables.

(1) Laborde, *Revue de viticult.*, 1909, T. XXXII, p. 561.

(2) Dr Fonzes-Diacon, *Ann. des falsif.*, 1917, p. 152.

(3) Ventre ; *Du rôle de l'acidité réelle en vinification*, p. 118.

III. — Leur action sur la composition des vins.

Dès 1910, Astruc (1) et Dupont (2) examinant des vins ayant subi différents traitements étudient la composition d'essais sulfiphosphatés comparativement à des témoins.

Ils signalent tous deux en particulier une légère augmentation du degré alcoolique et un accroissement très net de l'acidité portant uniquement sur la partie fixe, l'acidité volatile diminuant. Il est intéressant de remarquer que la somme acide plus alcool est augmentée, ce qui « présente l'avantage de maintenir dans la légalité des vins qui par leur constitution défectueuse bien que naturelle ont trop souvent tendance à en sortir. »

Certains vins, en effet, provenant de cépages à grands rendements, tels que les aramons, dans des conditions particulières (chaleur excessive ou maladie) ont naturellement une constitution de vin mouillé.

Ces vins anormaux, parfaitement étudiés par M. le Professeur Fonzes-Diacon (3), pourraient donc, par un traitement sulfiphosphaté, reprendre une constitution plus normale, tout au moins quant à l'acidité volatile et à la somme acide fixe plus alcool.

Mais dans les mêmes conditions des vins normaux auront, eux aussi, leur somme acide fixe plus alcool augmentée. N'est-il pas possible alors de les mouiller

(1) Astruc (H.), *Revue de viticult.*, 1910, sd. sem., p. 8.

(2) Dupont, *Ann. des falsif.*, 1912, p. 198.

(3) Dr Fonzes-Diacon, *Ann. des falsif.*, 1925, pp. 532-606 ; 1926, p. 468.

dans une proportion telle que cette somme soit ramenée à 12,5 sans que l'on puisse décéler le mouillage?

C'est ce point particulier que nous nous sommes proposé d'étudier sur les indications de Monsieur le Professeur Tarbouriech, en vue de rechercher une règle permettant de décéler un mouillage opéré dans ces conditions.

Nous avons donc préparé un certain nombre de vins auxquels nous avons fait subir différents traitements sulfiphosphatés dans le but de comparer leur constitution avec celle de vins témoins et d'essayer ensuite de tirer des conclusions pratiques de ce travail.

CHAPITRE II

PRÉPARATION, TRAITEMENT et FERMENTATION DES VINS.

Pour nous permettre, le cas échéant, de tirer de ce travail des conclusions générales, nous devons faire porter nos observations sur des vins provenant de cépages différents et de régions diverses.

Nous nous sommes donc procuré des raisins blancs ou noirs de vignobles situés soit dans la plaine qui s'étend au Sud-Est de la ville d'Alès, soit sur les coteaux de la région ouest où se dressent les premiers contreforts des Cévennes.

Les cépages les plus divers ont été utilisés. Aramons, chasselas, clairettes, œillades et petits bouschets nous ont permis de préparer six catégories de vins que nous avons respectivement appelés vins A, B, C, D, E et F.

Les premiers, les vins A, ont été obtenus au moyen d'un lot de raisins dits « raisins pour vendange » et constitué par un mélange à parties égales d'aramons et de petits bouschets.

Pour tous les autres, un seul cépage bien déterminé a permis de préparer les trois échantillons d'une même catégorie.

Nous avons réuni dans un tableau la date de préparation de chaque vin, la nature des cépages qui ont fourni les raisins et leur lieu de récolte :

Vins	Date de préparat.	Cépages	Lieux de récolte
A	17 sept. 26	Aramons et petits bouschets	Pierre plantée Alès (plaine)
B	18 sept. 26	Chasselas	id.
C	18 sept. 26	Clairnettes	Anduze
D	19 sept. 26	Cellades	St-Hippolyte- du-Fort
E	25 sept. 26	Aramons	Généralgues
F	26 sept. 26	Aramons	Généralgues

Les aramons ayant servi à la préparation des vins E et F proviennent de deux propriétés voisines.

Avec chacun de ces six lots de raisins nous avons préparé trois échantillons dont l'un doit servir de témoin, les deux autres étant traités différemment par des solutions sulfureuses phosphatées.

Nous avons en outre suivi, pendant toute la durée de la fermentation, les variations de la densité de nos moûts pour voir si les deux traitements employés auraient un effet identique sur le développement des levures alcooliques.

I. — Préparation des Vins.

Ayant nos six lots de raisins, deux méthodes étaient à notre disposition pour obtenir des échantillons comparables entre eux.

Dans ses « Recherches sur les formes possibles du phosphore dans les raisins et dans le vin », J. Ventre (1) opérait de la façon suivante :

« La quantité totale de vendange nécessaire pour

(1) J. Ventre : *Les formes possibles du phosphore dans les raisins et dans le vin*, p. 18.

donner le volume de moût suffisant aux trois essais était foulée, comme dans la grande pratique ; le jus était recueilli et les grappes écrasées, portées sur un pressoir *ad hoc* où la majeure partie du liquide restant était recueillie. Ceci fait, le moût obtenu était réparti dans trois cuiviers en verre d'une capacité d'environ quinze litres ; puis la grappe pressée était pesée, divisée en trois parts égales et répartie dans chaque cuvier. »

Cette méthode avait tout d'abord retenu notre attention. Mais très pratique au laboratoire, où l'on dispose des appareils de mesure et de pesée voulus, elle devient moins précise et moins facile à la campagne où l'on se heurte à maintes difficultés.

Nous avons donc utilisé une autre méthode qui nous a paru suffisamment précise, et semble nous avoir donné les résultats attendus.

Chacun des six lots constitué par 28 à 30 kilogs de raisins était divisé par pesée en trois parties égales qui étaient ensuite traitées séparément. Nous avons soin, au cours de ces opérations, de répartir d'une façon aussi exacte que possible les grappes moins mûres que les autres.

Les grains étaient alors séparés de la rafle, puis écrasés avec soin. Le jus obtenu était recueilli dans une bonbonne de 12 à 15 litres ; les parties solides étaient pressées à nouveau et enfin le tout était versé dans la bonbonne qu'on transportait immédiatement dans une cave où la température oscillait entre 24° cent. le matin et 26° cent. le soir.

II. — Traitement des Vins.

Chaque lot de raisins nous permettait ainsi d'obtenir 3 échantillons sensiblement identiques ;

— le premier numéroté 1 servait de témoin ;

— l'échantillon 2 recevait, pour 10 kilogs de vendange, cinq centimètres cubes d'une solution nutritive commerciale préalablement analysée ; ce qui revenait à traiter 100 kgs de vendange par :

11 grammes 50 d'anhydride sulfureux ;

6 grammes 40 de phosphate mono-ammonique ;

— l'échantillon 3 était additionné d'une solution de métabisulfite de potasse correspondant à :

13 grammes d'anhydride sulfureux pour 100 kgs de vendange ; et, trois jours après, d'une solution de phosphate d'ammoniaque correspondant à :

7 grammes 50 de phosphate d'ammoniaque pour la même quantité de raisins.

Ce dernier traitement, ayant pour but de voir si, l'addition de phosphate d'ammoniaque au moment précis où la quantité d'anhydride sulfureux va permettre le développement des levures, n'aurait pas pour effet de précipiter la marche de la fermentation.

III. — Fermentation des Vins.

Nos observations ont été faites au moyen d'un pèse-moûts. Et nous avons réuni les indications notées au jour le jour dans le tableau suivant :

INDICATIONS DU PÈSE-MOÛTS.

Durée de la fermentation en jours		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Vins A	Echantillon 1	9,5	9,5	8,5	7,5	3,0	0,5	0					
	Echantillon 2	9,5	9,5	9,5	9,5	9,0	8,5	6,5	4,5	1,5	0,5	0	
	Echantillon 3	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,0	8,0	5,5	1,5	0,5	0	
Vins B	Echantillon 1	9,5	9,5	9,0	7,5	4,5	2,0	0,5	0				
	Echantillon 2	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,0	8,5	7,5	5,0	3,0	1,0	0
	Echantillon 3	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	9,0	8,5	6,0	3,5	1,5	0
Vins C	Echantillon 1	10,0	10,0	9,0	8,5	4,5	1,0	0,5	0				
	Echantillon 2	10,0	10,0	10,0	9,5	6,0	3,0	1,0	0,5	0			
	Echantillon 3	10,0	10,0	10,0	10,0	9,5	7,5	4,0	2,0	0			
Vins D	Echantillon 1	10,0	9,0	8,5	5,5	3,0	0,5	0	0				
	Echantillon 2	10,0	10,0	9,5	8,0	6,5	3,0	0,5	0				
	Echantillon 3	10,0	10,0	9,5	9,0	7,0	3,5	1,0	0				
Vins E	Echantillon 1	10,5	10,5	9,5	7,5	6,0	5,0	4,0	3,0	1,0	0		
	Echantillon 2	10,5	10,5	10,5	10,0	9,0	8,0	7,0	6,0	4,5	3,0	1,0	0
	Echantillon 3	10,5	10,5	10,5	10,0	9,5	8,0	7,0	5,5	4,5	2,5	1,0	0
Vins F	Echantillon 1	10,5	9,5	8,0	7,0	5,0	4,0	2,5	1,5	0	0,5	0	
	Echantillon 2	10,5	10,5	9,5	9,0	8,0	6,0	4,5	3,0	1,5	1,0	0	
	Echantillon 3	10,5	10,5	10,5	9,5	8,5	6,5	5,5	3,0	2,0	1,0	0	

Echantillon 1 : vin témoin.
 Echantillon 2 : vin sulfitphosphaté.
 Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite, puis par phosphate d'ammoniaque.

Dupont (1), en 1908, signalait déjà l'influence de la masse de la vendange sur la durée de la fermentation ; s'étendant sur 8 jours dans un tonneau de soixante litres, elle n'était que de 3 jours dans un foudre de 300 hectolitres.

Ce qui permet d'expliquer que dans nos bonbonnes contenant dix kilogs de vendange la fermentation ne se soit terminée qu'entre le huitième et le douzième jour.

Le tableau précédent montre en outre le retard apporté dans le départ de la fermentation par l'introduction dans les moûts de gaz sulfureux, la transformation des levures de la forme sporulée en forme active étant momentanément arrêtée. Dans nos essais ce retard a été de un, deux, trois et même quatre jours.

Une fois déclanchée la fermentation ne nous a pas paru plus tumultueuse dans les moûts sulfiphosphatés que dans les témoins ; ceci étant dû fort probablement à la petite quantité de raisins mise en œuvre, la température de la masse ne pouvant que très difficilement s'élever au-dessus de la température ambiante. La fermentation était cependant plus poussée puisque nos analyses signaleront une légère augmentation du degré alcoolique.

Ce tableau nous permet de faire une dernière constatation.

Nous avons voulu voir si l'addition de phosphate d'ammoniaque au moment du départ de la fermentation n'aurait pas pour effet d'en réduire la durée. Un procédé qui permettrait d'atteindre ce but serait d'une utilité incontestable, mais nos essais ne nous ont donné au-

(1) Dupont, *Revue de viticult.*, 1908, sd. semest., p. 230.

cun résultat positif. L'addition de phosphate d'ammoniaque en même temps ou trois jours après l'introduction de l'anhydride sulfureux dans les moûts conduit, à peu de chose près, aux mêmes résultats. Il semblerait même que la solution sulfureuse phosphatée retarderait moins le départ de la fermentation ; ce qui se comprend aisément puisque les levures trouvent, dès que leur développement devient possible, un aliment à leur disposition ; alors que dans le second cas l'addition de phosphate d'ammoniaque peut se faire un peu après le départ de la fermentation.

* * *

La fermentation étant terminée dans les trois essais d'une même catégorie, et alors seulement, les moûts ont été séparés des parties solides, cette précaution étant prise pour que le contact des vins avec les lies soit de même durée.

Nos vins ainsi terminés dans la première quinzaine d'octobre ont été expédiés les premiers jours de novembre au laboratoire de chimie organique de la Faculté de Pharmacie. Après quelques jours de repos, ils furent soutirés et mis en bouteilles. Pour diminuer les chances d'altération, ces dernières furent soigneusement remplies et bouchées après qu'on eut déposé à la surface du vin quelques gouttes d'huile de paraffine : on évitait ainsi tout contact direct avec l'air.

Ce sont les échantillons ainsi préparés et conservés qui nous ont permis d'effectuer nos diverses analyses.

CHAPITRE III

ANALYSES DES VINS.

I. — Méthodes Analytiques.

Avant d'exposer les résultats obtenus au cours de nos deux séries d'analyses, nous allons indiquer brièvement les méthodes analytiques utilisées.

Le *degré alcoolique* a été déterminé comme dans la pratique courante par l'ébullioscope de Malligand.

L'*acidité totale* a été dosée par une méthode très voisine de la méthode officielle, sur 10 cmc de vin, en présence de 10 gouttes de solution alcoolique de phénol-phtaléine à 1 % par addition d'une solution décimor-male alcaline jusqu'à coloration rose persistante.

Pour l'*acidité fixe* nous avons opéré sur un extrait obtenu dans le vide et au bain-marie bouillant. Il était repris par quelques centimètres cubes d'eau et le dosage s'effectuait comme le précédent.

L'*acidité volatile* était obtenue, comme l'indique la méthode officielle, en soustrayant l'acidité fixe de l'acidité totale.

L'*extrait sec* à 100° était obtenu dans une capsule de platine de dimensions réglementaires.

Cet extrait incinéré au rouge naissant nous donnait les *cendres totales*.

Les cendres ainsi obtenues nous permettaient de doser l'*alcalinité des cendres*. Elles étaient dissoutes dans

10 centimètres cubes d'acide sulfurique décimal à une douce chaleur. L'acide sulfurique en excès était dosé par de la soude décimale.

L'*acide tartrique total* s'obtenait en évaporant à consistance sirupeuse 20 cmc de vin préalablement additionnés de 2 cmc d'une solution de BrK à 10 %. Le résidu était abandonné pendant deux jours dans un endroit frais, puis lavé avec de l'alcool à 50° saturé de crème de tartre jusqu'à décoloration complète des cristaux et du filtre. Le dosage était terminé par les méthodes habituelles.

La *potasse totale* était dosée par une méthode semblable, mais au lieu d'ajouter une solution de BrK, on ajoutait 2 cmc d'une solution à 10 % d'acide tartrique dans de l'alcool à 20°.

Le dosage du *sulfate de potassium* s'effectuait par la méthode officielle.

Pour les *phosphates*, 100 cmc de vin étaient évaporés au bain de sable jusqu'à obtention de 10 à 15 cmc de résidu. Ce dernier était traité par NO^3H au bain-marie bouillant jusqu'à décoloration de la liqueur. Pour éviter les projections cette opération se faisait dans une fiole conique d'Erlenmeyer. Le tout était alors additionné d'eau, puis d'ammoniaque en léger excès et, après refroidissement, d'une quantité suffisante de mixture magnésienne. La fin du dosage s'effectuait par les méthodes classiques.

TABIEAU I

ANALYSE DES VINS A			
(Vins Rouges)			
Novembre 1926			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume °/°	7°7	8°0	8°1
Acidité totale en acide sulfurique par litre	5 gr. 17	5 gr. 97	5 gr. 86
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	4 gr. 39	5 gr. 38	5 gr. 27
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 78	0 gr. 59	0 gr. 69
Extrait à 100° par litre	18 gr. 20	20 gr. 35	20 gr. 45
Cendres totales par litre ...	2 gr. 0	2 gr. 4	2 gr. 35
Alcalinité des cendres en CO ³ K ² par litre	1 gr. 62	1 gr. 96	1 gr. 69
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre ..	4 gr. 41	5 gr. 35	4 gr. 60
Sulfate de potassium	de 1 g. °/°°	de 1 g. °/°°	de 1 g. °/°°
Somme acide + alcool	12,87	13,97	13,96
Somme Blarez	12,09	13,38	13,37
Rapport Halphen	0,67	0,74	0,72
Tenue à l'air	stable	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLÉAU II

ANALYSE DES VINS B			
(Vins Blancs)			
Novembre 1926			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume o/o	8 ⁰ 7	8 ⁰ 9	8 ⁰ 9
Acidité totale en acide sulfurique par litre	4 gr. 62	5 gr. 44	5 gr. 79
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	3 gr. 94	4 gr. 86	4 gr. 16
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 78	0 gr. 58	0 gr. 63
Extrait à 100° par litre	16 gr. 60	19 gr. 40	18 gr. 95
Cendres totales par litre ...	2 gr. 2	2 gr. 32	2 gr. 55
Alcalinité des cendres en CO^3K^2 par litre	1 gr. 96	2 gr. 24	1 gr. 96
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	5 gr. 35	6 gr. 11	5 gr. 35
Sulfate de potassium	-de 1 g. o/o	-de 1 g. o/o	-de 1 g. o/o
Somme acide + alcool	13,32	14,34	14,69
Somme Blarez	12,64	13,76	13,06
Rapport Halphen	0,53	0,61	0,65
Tenue à l'air	trouble léger	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU III

ANALYSE DES VINS C			
(Vins Blancs)			
Novembre 1926			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume ‰	9°4	10°5	10°0
Acidité totale en acide sulfurique par litre	3 gr. 82	4 gr. 22	3 gr. 97
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	3 gr. 09	3 gr. 53	3 gr. 38
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 73	0 gr. 69	0 gr. 59
Extrait à 100° par litre	16 gr. 75	18 gr. 30	17 gr. 15
Cendres totales par litre	2 gr. 1	2 gr. 4	2 gr. 2
Alcalinité des cendres en CO^3K^2 par litre	1 gr. 89	1 gr. 89	1 gr. 86
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre	5 gr. 17	5 gr. 17	5 gr. 07
Sulfate de potassium	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00
Somme acide + alcool	13,22	14,72	13,97
Somme Blarez	12,49	14,03	13,38
Rapport Halphen	0,40	0,40	0,39
Tenue à l'air	tourne légère	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU IV

ANALYSE DES VINS D

(Vins Rouges)

Décembre 1926

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume ‰	9 ⁰⁷	9 ⁰⁸	9 ⁰⁶
Acidité totale en acide sulfurique par litre	3 gr. 97	3 gr. 81	3 gr. 97
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	3 gr. 23	3 gr. 32	3 gr. 44
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 64	0 gr. 49	0 gr. 53
Extrait à 100° par litre	14 gr. 42	17 gr. 57	16 gr. 85
Cendres totales par litre	1 gr. 92	2 gr. 07	1 gr. 95
Alcalinité des cendres en CO^3K^2 par litre	1 gr. 93	1 gr. 82	1 gr. 89
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	5 gr. 26	4 gr. 98	5 gr. 17
Sulfate de potassium	-de 1 g. ‰	-de 1 g. ‰	-de 1 g. ‰
Somme acide + alcool	13,67	13,61	13,57
Somme Blarez	12,93	13,12	13,04
Rapport Halphen	0,40	0,38	0,41
Tenue à l'air	stable	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU V

ANALYSE DES VINS E			
(Vins Rouges)			
Décembre 1926			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume ‰	10°9	10°85	10°8
Acidité totale en acide sulfurique par litre	5 gr. 38	5 gr. 73	5 gr. 78
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	4 gr. 79	5 gr. 29	5 gr. 39
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 59	0 gr. 44	0 gr. 39
Extrait à 100° par litre	19 gr. 95	20 gr. 35	20 gr. 05
Cendres totales par litre ...	1 gr. 80	2 gr. 12	2 gr. 15
Alcalinité des cendres en CO^3K^2 par litre.....	1 gr. 82	1 gr. 69	1 gr. 79
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	4 gr. 98	4 gr. 60	4 gr. 88
Sulfate de potassium.....	-de 1 g. ‰	-de 1 g. ‰	-de 1 g. ‰
Somme acide + alcool	16,28	16,58	16,58
Somme Blarez	15,69	16,14	16,19
Rapport Halphen	0,49	0,52	0,53
Tenue à l'air	stable	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU VI

ANALYSE DES VINS F			
(Vins Rouges)			
Décembre 1926			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume ‰	9 ^o 95	9 ^o 95	9 ^o 8
Acidité totale en acide sulfurique par litre	5 gr. 29	5 gr. 78	5 gr. 68
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	4 gr. 60	5 gr. 30	5 gr. 15
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 69	0 gr. 48	0 gr. 53
Extrait à 100° par litre	18 gr. 15	19 gr. 80	18 gr. 25
Cendres totales par litre	1 gr. 75	2 gr. 12	2 gr. 22
Alcalinité des cendres en CO ³ K ² par litre	1 gr. 79	1 gr. 75	1 gr. 75
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre	4 gr. 88	4 gr. 79	4 gr. 79
Sulfate de potassium	de 1 g. ‰	de 1 g. ‰	de 1 g. ‰
Somme acide + alcool	15,24	16,73	15,48
Somme Blarez	14,55	15,25	14,95
Rapport Halphen	0,53	0,58	0,57
Tenue à l'air	stable	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLÉAU VII

ANALYSE DES VINS A			
(Vins Rouges)			
Avril 1927			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume °/°	7°7	8°1	8°3
Acidité totale en acide sulfurique par litre	4 gr. 92	5 gr. 68	5 gr. 43
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	4 gr. 07	4 gr. 92	4 gr. 75
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 85	0 gr. 76	0 gr. 68
Extrait à 100° par litre	17 gr. 80	18 gr. 36	19 gr. 4
Cendres totales par litre	1 gr. 60	2 gr. 05	2 gr. 22
Alcalinité des cendres en CO ³ K ² par litre	1 gr. 62	1 gr. 69	1 gr. 62
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre	4 gr. 41	4 gr. 60	4 gr. 41
Acide tartrique total en crème de tartre par litre	5 gr. 26	5 gr. 54	5 gr. 54
Potasse totale en crème de tartre par litre	4 gr. 88	5 gr. 17	5 gr. 26
Sulfate de potassium	de 1 g. 0/°0	de 1 g. 0/°0	de 1 g. 0/°0
Somme acide + alcool	12,62	13,78	13,73
Somme Blarez	11,77	13,02	13,05
Rapport Halphen	0,63	0,70	0,65
Tenue à l'air	stable	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU VIII

ANALYSE DES VINS B

(Vins Blancs)

Avril 1927

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume ‰	8°7	8°95	8°95
Acidité totale en acide sulfurique par litre	4 gr. 22	5 gr. 24	4 gr. 65
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	2 gr. 98	4 gr. 56	3 gr. 97
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	1 gr. 24	0 gr. 68	0 gr. 68
Extrait à 100° par litre	15 gr. 82	19 gr. 10	18 gr. 65
Cendres totales par litre ...	1 gr. 92	2 gr. 1	2 gr. 3
Alcalinité des cendres en CO ² K ² par litre	1 gr. 41	1 gr. 62	1 gr. 41
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	3 gr. 85	4 gr. 42	3 gr. 85
Acide tartrique total en crème de tartre par litre..	4 gr. 10	5 gr. 26	5 gr. 07
Potasse totale en crème de tartre par litre..	3 gr. 96	4 gr. 41	4 gr. 51
Sulfate de potassium	-de 1 g. 0/00	-de 1 g. 0/00	-de 1 g. 0/00
Somme acide + alcool	12,92	14,19	13,60
Somme Blarez	11,68	13,51	12,92
Rapport Halphen	0,48	0,58	0,52
Tenue à l'air	tourne légère	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU IX

ANALYSE DES VINS C			
(Vins Blancs)			
Avril 1927			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume ‰	9°4	10°5	10°0
Acidité totale en acide sulfurique par litre	3 gr. 68	4 gr. 01	3 gr. 87
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	2 gr. 70	3 gr. 47	3 gr. 34
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 98	0 gr. 54	0 gr. 53
Extrait à 100° par litre	15 gr. 02	17 gr. 15	16 gr. 30
Cendres totales par litre ...	1 gr. 72	2 gr. 02	1 gr. 80
Alcalinité des cendres en CO ³ K ² par litre	1 gr. 48	1 gr. 51	1 gr. 48
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	4 gr. 04	4 gr. 13	4 gr. 04
Acide tartrique total en crème de tartre par litre..	3 gr. 66	4 gr. 41	4 gr. 23
Potasse totale en crème de tartre par litre..	3 gr. 10	3 gr. 76	3 gr. 57
Sulfate de potassium	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00
Somme acide + alcool	13,08	14,51	13,87
Somme Blarez	12,1	13,97	13,34
Rapport Halphen	0,39	0,38	0,38
Tenue à l'air	tourne	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU X

ANALYSE DES VINS D			
(Vins Rouges)			
Mai 1927			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume °/°	9°7	9°8	9°6
Acidité totale en acide sulfurique par litre	3 gr. 36	3 gr. 77	3 gr. 87
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	3 gr. 05	3 gr. 34	3 gr. 34
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 31	0 gr. 43	0 gr. 53
Extrait à 100° par litre	13 gr. 95	15 gr. 87	16 gr. 42
Cendres totales par litre ...	1 gr. 57	1 gr. 75	1 gr. 75
Alcalinité des cendres en CO ³ K ² par litre	1 gr. 34	1 gr. 20	1 gr. 27
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	3 gr. 66	3 gr. 29	3 gr. 47
Acide tartrique total en crème de tartre par litre..	3 gr. 85	3 gr. 94	4 gr. 04
Potasse totale en crème de tartre par litre..	3 gr. 29	3 gr. 47	3 gr. 57
Sulfate de potassium	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00
Somme acide + alcool	13,06	13,57	13,47
Somme Blarez	12,75	13,14	12,94
Rapport Halphen	0,34	0,38	0,39
Tenue à l'air	stable	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU XI

ANALYSE DES VINS E			
(Vins Rouges)			
Mai 1927			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume °/°	10°9	10°85	10°8
Acidité totale en acide sulfurique par litre	4 gr. 90	5 gr. 63	5 gr. 28
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	3 gr. 77	4 gr. 95	4 gr. 80
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	1 gr. 13	0 gr. 68	0 gr. 48
Extrait à 100° par litre	16 gr. 55	19 gr. 27	18 gr. 97
Cendres totales par litre ...	1 gr. 55	1 gr. 72	1 gr. 82
Alcalinité des cendres en CO ³ K ² par litre	1 gr. 38	1 gr. 31	1 gr. 24
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	3 gr. 76	3 gr. 57	3 gr. 38
Acide tartrique total en crème de tartre par litre..	4 gr. 60	5 gr. 07	4 gr. 98
Potasse totale en crème de tartre par litre..	4 gr. 13	4 gr. 51	4 gr. 51
Sulfate de potassium	de 1 g. °/°°	de 1 g. °/°°	de 1 g. °/°°
Somme acide + alcool	15,80	16,48	16,08
Somme Blarez	14,67	15,80	15,60
Rapport Halphen	0,44	0,51	0,48
Tenue à l'air	tourne légère	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par metabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

TABLEAU XII

ANALYSE DES VINS F			
(Vins Rouges)			
Mai 1927			
	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
Alcool en volume °/°	9°95	9°95	9°8
Acidité totale en acide sulfurique par litre	4 gr. 99	5 gr. 48	5 gr. 29
Acidité fixe en acide sulfurique par litre	4 gr. 32	4 gr. 96	4 gr. 75
Acidité volatile en acide sulfurique par litre	0 gr. 67	0 gr. 52	0 gr. 54
Extrait à 100° par litre	15 gr. 87	18 gr. 57	17 gr. 35
Cendres totales par litre ...	1 gr. 67	1 gr. 85	1 gr. 95
Alcalinité des cendres en CO ³ K ² par litre	1 gr. 38	1 gr. 38	1 gr. 34
Alcalinité des cendres en crème de tartre par litre..	3 gr. 70	3 gr. 70	3 gr. 66
Acide tartrique total en crème de tartre par litre..	4 gr. 70	4 gr. 98	4 gr. 88
Potasse totale en crème de tartre par litre..	4 gr. 23	4 gr. 41	4 gr. 51
Sulfate de potassium	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00	de 1 g. 0/00
Somme acide + alcool	14,94	15,43	15,09
Somme Blarez	14,27	14,91	14,55
Rapport Halphen	0,50	0,55	0,54
Tenue à l'air	stable	stable	stable

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

III. — Interprétation des Résultats.

Les résultats analytiques ci-dessus mettent une fois de plus en évidence l'influence, dans certains cas considérable, de l'addition à la vendange des sulfites alcalins et du phosphate d'ammoniaque.

Il n'est pas dans notre intention d'envisager les bienfaits de ce traitement au point de vue de la qualité des vins et de leur conservation. Ces questions ont fait l'objet d'études très sérieuses de la part des œnologues les mieux qualifiés et l'utilité de ces additions est aujourd'hui unanimement reconnue et très généralement pratiquée par les viticulteurs.

Le point de vue qui nous a guidé dans nos recherches et que nous voulons mettre en évidence dans cette interprétation des résultats est le retentissement que la pratique en question imprime à la composition des vins et les conséquences qui peuvent en découler pour l'appréciation de la loyauté de ces produits.

Comme il fallait s'y attendre, et ainsi d'ailleurs que l'ont déjà signalé divers auteurs au sujet des additions à la cuve de gaz sulfureux, ou des produits dénommés sulfiphosphates, un certain nombre de constituants normaux des vins se trouvent influencés par l'addition de ces substances.

Le gaz sulfureux, libre ou combiné, détermine l'augmentation des acidités naturelles, fixe et totale, du vin, que ce soit, comme le déclare M. Dupont, par suite de la préservation intégrale de l'action microbienne dont bénéficient les acides végétaux, ou du fait de la transformation du gaz sulfureux en acide sulfurique

fixe, l'acidité totale se trouve augmentée dans une proportion qui varie dans nos expériences d'environ 80 à 40 centigrammes par litre. Avec des doses de produits sulfiphosphatés plus considérables que celles que nous avons nous-mêmes mises en œuvre, M. Dupont a obtenu une augmentation de l'acidité totale qui atteint parfois 2 grammes par litre. On sait l'importance capitale que joue l'élément acidité dans l'appréciation des vins au point de vue naturel et loyal. La pratique, d'ailleurs licite des additions à la vendange, peut avoir pour résultat de remonter de quelques dixièmes, et jusqu'à deux unités, la valeur de la somme acide plus alcool et peut permettre de faire rentrer dans le cadre des vins naturels des produits qui en étaient sortis sous des influences diverses et notamment par l'opération frauduleuse du mouillage.

Prenons comme exemple le vin A. L'analyse effectuée en avril 1927, huit mois après la récolte, alors que le vin s'est dépouillé sous l'action des basses températures de l'hiver et sans doute de diverses actions microbiennes, d'une partie de ses constituants acides, donne pour la somme acide alcool (échantillon témoin) la valeur 12,62. Supposons cet échantillon mouillé dans la proportion de 10 %. La somme acide plus alcool s'abaissera dans la proportion même de sa dilution et deviendra égale à $12,62 - 1,26 = 11,36$. L'application de la règle de Gautier devrait faire conclure à un mouillage que nous savons réel.

Mais supposons maintenant cette même fraude effectuée sur *le même vin*, mais obtenu par addition à la vendange de bisulfite et de phosphate d'ammoniaque et répondant par suite à la composition 2 et 3. Ces deux

échantillons ont respectivement pour somme acide plus alcool 13,78 et 13,73 ; additionnés de 10 % d'eau les valeurs tombent respectivement à (13,78 — 1,37) et (13,73 — 1,37), soit 12,41 et 12,36. Ces nombres sont assez voisins de la valeur 12,5 pour que, sur la seule base de la somme acide plus alcool, l'expert se déclare dans l'impossibilité d'affirmer la fraude et fasse bénéficier du doute ce produit adultéré.

Ce raisonnement est d'ailleurs encore plus démonstratif si on l'applique à la somme acidité fixe plus alcool qui constitue la règle de Blarez. Dans le vin témoin cette somme se trouve égale à 11,77 et permet de considérer cet échantillon comme un vin naturel de la catégorie des petits aramons de plaine. Un mouillage de 10 % qui ramène le titre alcoolique à 7° et l'acidité fixe à 3 gr. 67 serait immédiatement révélé par la somme acidité fixe plus alcool qui a une valeur de 10,67, alors que la table de Blarez donne 11,00 comme valeur minima. Il n'en est pas de même avec les échantillons 2 et 3 dont l'acidité fixe est artificiellement relevée par addition des produits sulfiphosphatés. La somme acidité fixe plus alcool des échantillons 2 et 3 beaucoup plus que suffisante dans ces vins supporte largement sans la révéler l'addition des 10 % d'eau, que nous avons supposée ; elle devient égale respectivement à $7,3 + 4,43 = 11,73$ et $7,5 + 4,28 = 11,78$, ce qui permet de considérer ce vin mouillé comme un vin naturel ordinaire de plaine (2^e catégorie de Blarez). On voit déjà par les faits ci-dessus toute l'importance du traitement sulfiphosphaté au point de vue de l'interprétation des résultats analytiques.

*
* *

Une perturbation du même genre, et souvent encore plus sensible, se trouve imprimée aux éléments minéraux du vin par le sulfiphosphatage.

Dans ce même échantillon A le taux des cendres, déjà faible après le dépouillement de l'échantillon 1, descendrait par un mouillage de 10 % au taux de 1,44, nombre qui ne manquerait pas de mettre l'expert en éveil sur la possibilité d'une fraude. L'addition des produits sulfiphosphatés a tout naturellement pour effet de remonter la proportion des cendres aux valeurs respectives de 2,05 et 2,22 qui, même après addition de 10 % d'eau, resteront encore autour de 1,85 et 2 gr.0 par litre. Ces nombres seront considérés par la plupart des experts comme représentant une proportion suffisante de matières minérales et la fraude certaine sera une fois de plus impunie.

On voit par là toute la portée du danger que représente, pour le plus grand préjudice du producteur honnête et du consommateur, ce moyen licite de dissimuler un mouillage modéré.

Y a-t-il moyen de parer aux erreurs d'interprétation auxquelles peut conduire la pratique du sulfiphosphatage des moûts?

Pour avoir quelques chances d'être résolu, ce problème nécessiterait tout d'abord les moyens d'établir la preuve que le vin a été additionné des produits en question. Malheureusement, il ne nous paraît pas possible d'établir avec certitude par la seule analyse chimique l'addition de ces produits. Nous avons pensé tout d'abord que le dosage des sulfates, dont une par-

tie doit provenir de l'oxydation du gaz sulfureux libre ou combiné, ainsi que celui du P^2O^5 total qui doit être augmenté de toute la quantité de ce composé apportée par le traitement au sulfiphosphate, pourrait nous apporter la preuve de l'addition des produits œnologiques et pourrait permettre, par une rectification à établir des résultats obtenus, de remonter à la composition probable des vins avant toute addition. Nous avons dans ce but dosé SO^3 et P^2O^5 dans toute la série de nos échantillons, et établi à ce sujet les deux tableaux ci-dessous :

DOSAGE DES SULFATES			
Résultats en SO^4K^2 ‰			
Vins	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
A	0 gr. 276	0 gr. 515	0 gr. 448
B	0 gr. 253	0 gr. 455	0 gr. 448
C	0 gr. 194	0 gr. 343	0 gr. 332
D	0 gr. 074	0 gr. 276	0 gr. 246
E	0 gr. 153	0 gr. 321	0 gr. 298
F	0 gr. 141	0 gr. 373	0 gr. 317

DOSAGE DES PHOSPHATES			
Résultats en P^2O^5 ‰			
Vins	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
A	0 gr. 275	0 gr. 380	0 gr. 406
B	0 gr. 295	0 gr. 412	0 gr. 400
C	0 gr. 224	0 gr. 289	0 gr. 285
D	0 gr. 176	0 gr. 268	0 gr. 262
E	0 gr. 201	0 gr. 275	0 gr. 286
F	0 gr. 195	0 gr. 268	0 gr. 296

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par métabisulfite et phosphate d'ammoniaque.

L'examen des résultats ci-dessus montre que confor-

mément à nos prévisions le taux des sulfates et celui des phosphates se trouve notablement augmenté dans tous les cas. Malheureusement les variations individuelles que présentent nos échantillons naturels, et qui pourraient marquer des différences encore plus importantes avec des cépages différents, ou pour des vins provenant de raisins plus ou moins mûrs, ou obtenus par les procédés de la grande culture fort différents de notre méthode à petite échelle, ne permettent pas de dire avec sûreté à partir de quel taux la proportion des sulfates ou des phosphates peut être considérée comme partiellement due à l'action des agents vinificateurs. A défaut de cette base aucune évaluation n'est possible, ni de la valeur primitive de ces éléments, ni de celle des diverses acidités qui ont subi leur influence et cette arme de défense que nous avions espéré forger contre cette fraude dangereuse se trouvera, dans la majorité des cas, sans effet.

Il reste cependant de nos déterminations que dans le cas où l'expert pourrait faire la preuve par des documents étrangers à l'analyse ou par l'aveu de l'inculpé que le vin a été traité aux sulfiphosphates, il serait en droit de défalquer des chiffres donnés par l'analyse une fraction dont l'évaluation pourrait trouver son fondement dans nos résultats, aussi bien que dans ceux des œnologues qui ont obtenu des résultats voisins des nôtres ; de sorte qu'un vin dont la composition limite laisserait le chimiste dans l'incertitude de la fraude pourrait être, en toute conscience, déclaré mouillé, compte tenu de l'augmentation artificielle de ses acidités et de ses matières minérales que démontrent nettement nos résultats analytiques.

CHAPITRE IV

DE L'ACIDITÉ RÉELLE DES VINS

Pour compléter ce travail, nous avons pensé que l'étude de l'acidité réelle ou acidité ionique de nos vins pourrait avoir un certain intérêt.

Depuis quelques années, en effet, cette nouvelle notion d'acidité prend une place de plus en plus grande dans tous les travaux modernes ; et ses applications, surtout en biologie, deviennent chaque jour plus nombreuses. Peu de publications, cependant, ont été faites à ce sujet dans le domaine qui nous intéresse. A notre connaissance, un seul œnologue, J. Ventre, se basant sur les travaux d'Ostwald, étudia, en 1925 : « Le rôle de l'acidité réelle dans la préparation et la conservation des vins. » Il est vrai qu'un certain nombre d'auteurs avaient déjà cherché à déterminer l'énergie acide des vins en recourant au procédé d'inversion du saccharose. Nous pouvons citer parmi eux Magnanini et Venturi en 1902, Paul et Gunther en 1905, puis en 1908, Mensio et Garino en 1913 et enfin Paul en 1916 qui conclut de ses recherches que la saveur acide d'un vin dépend moins de la quantité d'acide déterminée titrimétriquement que du degré d'acidité, ce dernier étant le nombre des ions milligrammes d'hydrogène contenus dans un litre de vin (1).

(1) J. Ventre : *Du rôle de l'acidité réelle en vinification*, p. 9.

Nous avons cherché dans les travaux de Ventre un moyen pratique et rapide de détermination de l'acidité réelle des vins. Nous avons préféré, en définitive, recourir aux techniques de Sørensen et Clark, parfaitement bien résumées par Guillaumin (1), Canals (2) et Mounier (3) qui donnent en outre de nombreux détails sur la détermination de la concentration ionique par la méthode colorimétrique.

Nous ne croyons pas inutile d'exposer brièvement la question au point de vue théorique avant d'indiquer les détails de la méthode utilisée, les résultats obtenus et les conclusions que nous avons pu en tirer.

I. — Considérations générales.

C'est grâce au développement de la théorie atomique que les chimistes sont arrivés, durant la seconde moitié du XIX^e siècle, à la conception actuelle de la notion d'acidité :

« Un corps possède la fonction acide lorsqu'il renferme dans sa molécule un ou plusieurs atomes d'H, remplaçables en totalité ou en partie par un métal ».

L'H est donc l'élément caractéristique des acides ; et, dans le même ordre d'idées, le groupement oxydrile OH est celui des bases.

D'autre part, pour expliquer l'énergie, la force plus ou moins grande des acides et des bases Thomsen et

(1) Guillaumin : *Journal de Phie et de Chie*, 7^e série, T. XXV, 1922, pp. 173-221-306.

(2) Canals, *Bullet. de Phie du Sud-Est*, 1924, pp. 84-150.

(3) Mounier, *Lyon pharmaceutique*, 1926, sept.-oct., p. 1, nov., p. 6.

Berthelot ont eu recours à la thermo-chimie ; — explications que l'on abandonne de plus en plus à la suite des travaux d'Arrhénius sur l'ionisation des corps en solution.

D'après ce dernier auteur, tout électrolyte (acide, base ou sel) lorsqu'il entre en dissolution se dissocie partiellement en ses éléments constitutifs ou ions, les uns chargés d'électricité positive, ce sont les cations, les autres chargés d'électricité négative, ce sont les anions. — C'est ce phénomène qu'on appelle ionisation.

Avec cette nouvelle théorie, la notion d'acidité se précise et pour qu'une solution soit acide, il est indispensable qu'une partie de l'H de la substance dissoute soit ionisée, c'est-à-dire dissociée de sa molécule et chargée d'électricité positive.

De même pour qu'une substance soit basique il faut que ses solutions aqueuses contiennent des ions OH électrisés négativement.

Si dans une solution les ions H^+ et OH^- sont en quantités rigoureusement égales, le milieu est neutre. Il est acide quand les ions H^+ dominent, alcalin dans le cas contraire.

Enfin le caractère acide ou basique d'une solution sera d'autant plus fort qu'il y aura plus d'ions H^+ ou OH^- dans le même volume de solution : *c'est là ce qu'on appelle l'acidité réelle ou vraie des solutions.*

L'acidité ordinaire mesurée par les méthodes titrimétriques habituelles étant appelée *acidité potentielle*.

Quant au degré de dissociation, c'est-à-dire la proportion d'électrolyte ionisé, il varie avec la nature de l'électrolyte et avec la concentration de sa solution. Il est d'autant plus élevé que l'acide ou la base du corps

dissout sont plus forts et que la dilution est plus grande.

Mais il existe toujours d'après la loi de l'action des masses de Guldberg et Waage un rapport constant qui pour l'eau par exemple, est

$$\frac{H^+ \times OH^-}{H_2O} = K$$

Enfin notons que pour l'usage courant, Sørensen a proposé d'exprimer la concentration en ions H^+ par le logarithme de l'inverse de la concentration en ions H^+ : c'est ce qu'il désigne sous le nom de pH .

Ainsi l'état neutre est fourni par de l'eau qui à 18° cent. contient par litre

$$\frac{1}{10.000.000} = 1 \times 10^{-7} \text{ atomes-grammes}$$

d' H^+ électrisés positivement et une quantité rigoureusement égale d' OH^- électrisés négativement. L'inverse de 1×10^{-7} est 1×10^7 , et 7 représente le logarithme de cet inverse : nous dirons donc que l'eau neutre a un pH égal à 7.

Les valeurs de pH plus petites que 7 expriment l'acidité, les valeurs plus grandes exprimant l'alcalinité.

Les vins étant des solutions acides leur pH sera inférieur à 7.

II. — Détermination de la concentration ionique des vins.

Trois méthodes auraient pu nous permettre de déterminer la concentration en ions de nos vins : une méthode électrométrique très précise mais nécessitant

des appareils coûteux ; une seconde, utilisée par Ventre dans ses recherches, et basée sur l'influence des divers acides sur l'inversion du saccharose ; et enfin une méthode colorimétrique plus rapide et moins délicate que les deux autres.

Nous n'étudierons pas la première de ces méthodes, basée sur les relations étroites qui existent entre le degré d'ionisation des électrolytes et leur conductibilité ; mais nous nous étendrons plus longuement sur les deux dernières, l'une, seule mise en œuvre en œnologie jusqu'à ce jour, et l'autre que nous avons essayé d'appliquer à nos recherches.

*1^o Détermination de la concentration ionique
par les constantes d'inversion.*

Ostwald avait déjà montré que les acides forts avaient sur la vitesse d'inversion du saccharose une action infiniment plus prononcée que les acides faibles. Or, depuis les nouvelles théories d'Arrhénius précédemment développées, on sait que les acides forts sont en solution beaucoup plus ionisés que les acides faibles. Il existe donc une relation entre l'énergie ou mieux le degré de dissociation des acides en solution et leur action sur l'inversion du saccharose.

Ventre commence, dans son travail, par calculer les constantes d'inversion des divers acides qui entrent dans la composition des vins ; — c'est-à-dire qu'il détermine la quantité de sucre interverti, à une température donnée, dans l'unité de temps, par l'unité de concentration de chacun des divers acides envisagés (en solution décijnormale par exemple).

« Pour calculer ensuite la concentration en ions H^+ , il suffit, dit cet auteur, de diviser chacune de ces constantes par celle de l'acide chlorhydrique que l'on peut considérer comme constante unitaire et on aura ainsi un nombre qui indiquera la concentration des ions H^+ par litre ».

« En réalité, ajoute-t-il, si on adopte comme valeur du pH de l'acide chlorhydrique en solution décimale le chiffre de 1,04 déterminé par Sørensen, chacun des pH résultant des calculs précédents devra être ensuite

multiplié par le rapport $\frac{1,04}{1}$ » (1).

Ventre étudie ensuite les constantes d'inversion de milieux synthétiques, de même acidité et de même constitution que les moûts et les vins sur lesquels ont porté ses expériences et en déduit le pH^+ par un calcul analogue au précédent. Vérifiant les résultats obtenus, il obtient des chiffres identiques aux premiers par la méthode colorimétrique qui est ici d'une application facile puisque les milieux sont incolores.

Possédant ainsi une méthode sûre, Ventre détermine les constantes d'inversion de ses vins après les avoir pasteurisés. Pour cela il soumet à l'action de leurs acides respectifs une quantité fixe de saccharose (49 grammes) en maintenant la température à 35° cent.

Signalons, pour terminer, que le dosage du sucre peut être fait par la méthode de Gabriel Bertrand « mais en y apportant les corrections nécessitées par le mélange de sucre réducteur et dont l'importance

(1) Ventre : *Du rôle de l'acidité réelle en vinification*, p. 42.

a été signalée par M. Saillard, puis Maquenne et plus récemment par M. Canals » (1).

Cette méthode très intéressante nous a paru cependant plus longue et plus délicate que la méthode colorimétrique que nous avons appliquée à la détermination du pH + de nos vins.

2° *Détermination de la concentration ionique
par la méthode colorimétrique.*

La méthode colorimétrique est basée sur l'emploi d'indicateurs colorés convenablement choisis ; — un indicateur coloré étant « *une substance qui subit un changement profond de constitution, accompagnée d'un changement de couleur, par la variation de concentration des ions H^+ dans le milieu où elle est dissoute* ».

Ces indicateurs présentent deux couleurs différentes pour deux pH extrêmes en deçà et au delà desquels elles ne subissent plus de variations. Chacun d'entre eux possède donc une zone de virage à l'intérieur de laquelle s'échelonne toute une gamme de tons correspondant à une série de pH consécutifs.

Ces zones sont en général de faible étendue, aussi a-t-on recours à une gamme d'indicateurs.

Choix des indicateurs. — Pour nos déterminations, nous avons utilisé les deux premiers colorants de la série de Clark et Lubs (2) qui correspondent aux indications suivantes :

(1) J. Ventre : *Du rôle de l'acidité réelle en vinification*, p. 16.

(2) W.-M. Clark : *The determination of hydrogen ions*. Baltimore, 1922, 2^e édition.

Indicateurs =	Virage	Limite de virage pH
Thymol sulfone phtaléine (Bleu de Thymol)	Rouge au jaune	1,2 à 2,8
Tétrabromophénol sulfone phtaléine (Bleu de Bromophénol)	Jaune au bleu	3,0 à 4,6

Préparation des indicateurs. — Les dilutions de ces colorants ont été obtenues en traitant 0 gr. 100 de chacun d'entre eux par son équivalent de soude décinormale, soit pour le :

Bleu de Thymol.....	4 cc 3
Bleu de Bromophénol.....	3 cc 0

et en complétant ensuite à 25 centimètres cubes avec de l'eau distillée.

Pour l'usage, ces solutions ont été diluées au dixième.

Ayant eu à renouveler notre provision de colorants, nous avons utilisé une seconde méthode de préparation qui donne, elle aussi, de bons résultats. Elle consiste à faire dissoudre 0 gr. 100 de colorant dans 500 cmc d'alcool à 95° aussi neutre que possible et à diluer ensuite à 800 cmc avec de l'eau distillée neutre.

Les dilutions ainsi obtenues ont été employées dans la plupart des déterminations à la dose de X gouttes pour 10 cmc de liquide. Cependant nous avons trouvé plus commode, pour la comparaison de teintes assez voisines, d'en employer XV gouttes pour le même volume de liquide, mais en ayant soin de mettre le même nombre de gouttes dans l'étalon et dans l'essai (I).

Préparation de l'eau neutre. — Nous venons de voir

(1) Guillaumin : *Journ. de Phie et de Chie*, 7^e série, T. XXV, 1922, p. 177.

qu'il est nécessaire d'employer de l'eau distillée neutre pour préparer les dilutions de colorants. Nous en aurons encore besoin pour diluer nos vins et pour obtenir nos solutions « tampons ».

Mais, d'après Clark, il n'est pas indispensable d'employer de l'eau rigoureusement neutre. La méthode suivante nous a donné des résultats suffisants.

On redistille, dans un ballon en verre pyrex suivi d'un réfrigérant de Vigreux, de l'eau distillée ordinaire en présence d'un mélange oxydant (V gouttes d' SO_4H_2 concentré plus V gouttes d'une solution décimormale de bichromate de potasse pour un litre d'eau) (1).

Le ballon n'est rempli qu'aux trois quarts, et l'ébullition est conduite lentement afin d'éviter tout entraînement.

D'autre part, les produits passant au début et à la fin de la distillation sont rejetés, afin d'éliminer avec les premiers l'anhydride carbonique et les impuretés provenant de l'appareil, avec les derniers les électrolytes cédés par le verre grâce à son alcalinité.

L'eau ainsi obtenue peut être redistillée sur des traces de baryte qui suppriment les ions volatils acides provenant du mélange acide et oxydant.

Dans la pratique il suffit souvent de porter à l'ébullition pendant 4 à 5 minutes dans un ballon en verre ordinaire l'eau provenant de la première distillation. On chasse de la sorte l'anhydride carbonique que peut contenir l'eau et le verre lui cédant d'autre part une minime quantité de base le $p\text{H}$ est ramené au voisinage de 7.

(1) Gènevet : *Recherches physico-chimiques sur quelques solutés injectables*, p. 19.

Solutions dites « tampons ». — L'eau neutre ainsi préparée est utilisée dans la confection des solutions dites « tampons ».

En principe, une solution « tampon » est formée par l'association de deux éléments tels qu'un acide faible et son sel de base forte ; — un sel acide et un sel neutre du même acide ; — ou enfin une base faible et un sel a acide fort de cette même base.

Dans de telles solutions, la présence d'un acide faible, non complètement ionisé, leur donne la propriété de pouvoir être étendues sans que leur pH soit sensiblement modifié, une nouvelle portion de l'acide étant dissociée du fait même de la dilution (1).

En mêlant, en proportions diverses et bien définies, les deux éléments d'un « tampon », on peut obtenir des solutions types de pH variés et dont l'état ionique a été déterminé une fois pour toutes par des titrages électrométriques préalables.

On a ainsi préparé une série de mélanges permettant d'obtenir facilement et exactement une échelle de concentration ionique allant de pH 1,2 à pH 12.

On utilise couramment les mélanges de phosphates, ceux de borates et ceux de citrates. — Ce sont ces derniers, conseillés par Sørensen, et en particulier les mélanges de citrate de soude et d' HCl qui ont été utilisés pour nos déterminations.

Nous avons préparé la solution de citrate de soude selon la méthode indiquée par M. Canals (2).

On fait une première solution d'acide citrique en

(1) Auger, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, p. 346.

(2) Canals : *L'Année pharmaceutique*, p. 102.

dissolvant 21 gr. 008 d'acide citrique à une molécule d'eau dans 500 cmc d'eau distillée (on vérifie ce titre, en dosant volumétriquement au moyen d'une solution titrée de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ en présence de phénolphthaléine.)

Si l'on a la précaution de prendre des cristaux d'acide citrique non effleuris c'est-à-dire non opaques, la solution a presque toujours le titre voulu.

A 500 cmc de cette solution on ajoute 200 cmc d'une solution normale de NaOH et on complète à 1000 cmc avec de l'eau neutre.

On prépare en outre par la méthode habituelle une solution décimale de HCl .

En mélangeant des quantités déterminées de ces solutions on obtient des solutions « tampons » dont les $\text{pH}+$ sont donnés par le tableau suivant :

CITRATE DE SOUDE + ACIDE CHLORHYDRIQUE $\frac{N}{10}$					
Citrate de soude	$\text{HCl } \frac{N}{10}$	$\text{pH} +$	Citrate de soude	$\text{HCl } \frac{N}{10}$	$\text{pH} +$
9 cc 5	0 cc 5	4,88	4 cc 75	5 cc 25	3,52
9 cc 0	1 cc 0	4,83	4 cc 5	5 cc 5	3,36
8 cc 0	2 cc 0	4,65	4 cc 0	6 cc 0	2,97
7 cc 0	3 cc 0	4,44	3 cc 33	6 cc 67	2,27
6 cc 0	4 cc 0	4,15	3 cc 0	7 cc 0	1,92
5 cc 5	4 cc 5	3,94	2 cc 0	8 cc 0	1,41
5 cc 0	5 cc 0	3,69	1 cc 0	9 cc 0	1,17

Comme il est facile de le constater, il existe parfois dans ce tableau des écarts très grands entre deux $\text{pH}+$ voisins. L'on passe, par exemple, d'un seul bond du $\text{pH}+ 2,2$ au $\text{pH}+ 2,9$, d'où résulte l'impossibilité de faire des déterminations suffisamment exactes. Pour remédier à cet inconvénient nous avons établi le tableau

suivant qui nous a rendu de grands services au cours de notre travail.

Bleu de Thymol			Bleu de Bromophénol		
Citrate de soude en ccs.	HCl $\frac{N}{10}$ en ccs.	pH +	Citrate de soude en ccs.	HCl $\frac{N}{10}$ en ccs.	pH +
3 cc 33	6 cc 67	2,2	4 cc 0	6 cc 0	2,9
3 cc 42	6 cc 58	2,3	4 cc 12	5 cc 88	3,0
3 cc 52	6 cc 48	2,4	4 cc 25	5 cc 75	3,1
3 cc 61	6 cc 39	2,5	4 cc 37	5 cc 63	3,2
3 cc 71	6 cc 29	2,6	4 cc 50	5 cc 50	3,3
3 cc 81	6 cc 19	2,7	4 cc 62	5 cc 38	3,4
3 cc 90	6 cc 10	2,8	4 cc 75	5 cc 25	3,5
4 cc 0	6 cc 0	2,9			

Les mélanges ainsi obtenus additionnés de colorants vont nous servir d'étalons.

Matériel. — Pour pouvoir bien comparer les diverses teintes il est indispensable de les examiner dans des tubes à essais ayant exactement le même diamètre intérieur et de même teinte de verre.

Ayant sélectionné une série de tubes à essais possédant cette dernière qualité nous avons exactement mesuré 10 cmc d'eau dans chacun d'eux ; et nous avons adopté pour effectuer nos déterminations tous les tubes dans lesquels l'eau s'est élevée à la même hauteur.

Pour l'examen nous nous sommes servi d'un support spécial permettant de maintenir les tubes à essais inclinés à 45° environ sur un fond blanc.

Pour les vins rouges, nous avons eu recours à un comparateur constitué par un cube en bois plein et percé de trous permettant de superposer plusieurs tubes contenant des liquides diversement colorés.

Deux burettes de Mohr graduées au dixième de centimètre cube, permettant de mesurer les éléments de nos solutions tampons, et des pipettes en verre dur ont complété notre matériel.

Détermination du pH+ des Vins. — Les vins blancs, et a fortiori les vins rouges, sont trop colorés pour pouvoir être comparés directement aux étalons, après seule addition de colorant.

Nous ne pouvions songer d'autre part à décolorer nos vins au moyen des charbons, ce traitement enlevant toujours au vin une quantité très appréciable d'acidité.

Et la méthode colorimétrique ne nous aurait donné aucun résultat si les vins n'avaient été des solutions tampons c'est-à-dire des solutions dont la dilution ne modifie pas la concentration ionique.

Nous avons vérifié cette hypothèse de la façon suivante :

Ayant obtenu une gamme étalon dans une série de tubes numérotés de I à IV et correspondant à des pH+ allant de 2,9 à 3,2, nous avons mis dans une série de tubes à essais numérotés et de même calibre que les premiers les quantités de vin blanc, d'eau et de colorant indiquées ci-dessous :

Tubes	Vin	Eau neutre	Colorant
V	10 cc	néant	XV gouttes
VI	10 cc	néant	néant
VII	5 cc	5 cc	XV gouttes
VIII	5 cc	5 cc	néant
IX	2 cc	8 cc	XV gouttes
X	2 cc	8 cc	néant
XI	1 cc	9 cc	XV gouttes
XII	1 cc	9 cc	néant

Ayant superposé le tube II étalon correspondant à un $pH+$ égal à 3 et le tube IV, nous avons obtenu la même teinte que celle fournie par la superposition du tube V et d'un tube contenant de l'eau E. Le $pH+$ du vin non dilué est donc égal à 3.

Nous avons ensuite constaté l'identité des teintes fournies d'une part par la superposition des tubes II et VIII et d'autre part par celle des tubes VII et E. Le $pH+$ du vin dilué au demi n'a donc pas varié.

Et ainsi de suite jusqu'à une dilution de 1 pour 10.

Les vins sont donc bien des solutions tampons.

D'autre part, dans ces conditions de dilution, les vins blancs sont sensiblement incolores et les déterminations peuvent s'effectuer sur le support incliné à 45° ; les vins rouges étant encore trop colorés, les déterminations pourront être faites grâce au comparateur.

Nous avons ainsi obtenu par la méthode colorimétrique, qui est extrêmement rapide, les résultats suivants qui ont été vérifiés plusieurs fois à quelques jours d'intervalle :

$pH +$ DES VINS			
Vins	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
A	3,0	2,9	2,9
B	3,1	3,0	3,0
C	3,4	3,0	3,1
D	3,1	3,0	3,0
E	3,0	2,9	2,9
F	3,0	2,9	2,9

Echantillon 1 : vin témoin.

Echantillon 2 : vin sulfiphosphaté.

Echantillon 3 : vin traité par $S^{2}O^{5}K^{2} + PO^{4}(NH^{4})^{3}H$.

III. — Conclusions.

Le $pH+$ de nos vins varie donc de 2,9 à 3,4.

Or, d'après Ventre (1), la valeur du $pH+$ se maintient aux environs de 2,9 à 3,3 dans les vins sains et peut atteindre 3,7 et 3,8 dans les vins tournés. L'échantillon témoin du vin C ayant un $pH+$ égal 3,4 doit donc être de mauvaise conservation.

Peu de temps après nos déterminations, ce vin s'est, en effet, plus profondément altéré alors que le $pH+$ passait successivement de 3,4 à 3,5, puis à 3,6. D'autre part, l'analyse chimique révélait la disparition presque complète de l'acide tartrique et une diminution correspondante de l'acidité fixe : le vin était atteint de tourne.

Des résultats semblables furent signalés par M. Fonzes-Diacon, dans une communication à l'Académie d'Agriculture le 21 juillet 1926 (2) : « la détermination de la concentration en ions hydrogène, dit-il, a donné un $pH=3$ pour le vin non altéré et un $pH=3,8$ pour le vin malade ».

Si nous comparons maintenant la quantité d'acide tartrique contenue dans ce vin et celle contenue dans tous les autres échantillons, il est facile de constater qu'il s'y trouve en plus faible proportion.

D'autre part, on peut remarquer qu'à toute diminution du $pH+$ correspond, pour le même vin, une augmentation de la quantité d'acide tartrique, alors qu'il n'y a souvent aucun rapport entre l'acidité potentielle et l'acidité réelle.

(1) Ventre : *Du rôle de l'acidité réelle en vinification*, p. 108.

(2) Dr Fonzes-Diacon : *Ann. des fals.* 1926, p. 465.

Nos résultats semblent donc venir à l'appui des conclusions de Ventre, savoir :

1^o que l'acidité réelle des vins est conditionnée par l'acide tartrique qu'ils renferment et

2^o qu'une acidité réelle insuffisante permet le développement de certains micro-organismes et en particulier de celui de la tourne.

Or l'on savait depuis longtemps que pour assurer la conservation d'un vin il était nécessaire qu'il possède une certaine acidité fixe, acidité variable avec la nature du cépage ; on avait en outre fixé les quantités d'acide que les vins devaient posséder pour résister à l'action des maladies microbiennes, mais les valeurs obtenues n'avaient rien d'intangible puisqu'il arrivait couramment que de deux vins présentant les mêmes acidités, l'un se conservait, alors que l'autre devenait la proie des maladies.

Les résultats obtenus par Ventre, et que nos déterminations nous permettent de confirmer, expliquent cette anomalie en montrant que c'est le vin qui a égalité d'acidité fixe, contient le plus d'acide tartrique, qui est le plus résistant.

Par voie de conséquence, toutes les pratiques qui tendent à augmenter la concentration des ions H dans les vins sont à conseiller d'où justification du plâtrage, du salage, du tartrage et du sulfitage des vins et des moûts.

L'addition de phosphate d'ammoniaque constitue, au contraire, d'après Ventre, une mauvaise opération et doit être rejetée comme atténuateur d'énergie et comme source d'azote, cet élément étant tout aussi

favorable à la multiplication des levures alcooliques qu'au développement des germes des maladies.

Nous croyons devoir faire remarquer que le phosphate d'ammoniaque n'est pour ainsi dire jamais utilisé seul et que son action nutritive ne peut se manifester dans la pratique qu'après l'action antiseptique de l'anhydride sulfureux, par conséquent après la destruction des germes des maladies.

D'autre part, d'après nos essais, le sulfiphosphatage ne semble pas diminuer la concentration ionique, puis le $pH+$ diminue dans tous les cas.

Le traitement des moûts et des vins par les solutions sulfureuses phosphatées ne semble donc pas présenter de graves inconvénients, au contraire d'après nos résultats on devrait en conseiller l'usage.

Il n'en reste pas moins vrai que l'introduction du phosphate d'ammoniaque dans des *moûts riches en fer*, provoquant une diminution de l'acidité réelle, favorise l'apparition de la casse blanche comme l'ont déjà démontré M. Fonzes-Diacon en 1917 et M. Ventre en 1925.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Notre travail présente ainsi deux parties distinctes : l'une intéressant plus particulièrement la composition des vins ; l'autre apportant un élément nouveau à leur analyse : une méthode pratique de détermination de l'acidité réelle.

* * *

Nous avons montré tout d'abord que l'opération licite de l'addition à la vendange de produits vinificateurs tels que les sulfiphosphates peut masquer un mouillage modéré.

Nous avons essayé alors d'établir une règle permettant de dépister une opération frauduleuse faite dans ces conditions.

Mais rien dans l'analyse chimique du vin ne permet de certifier l'addition de sulfiphosphates. Les éléments minéraux eux-mêmes, dont le taux est fortement influencé par ces traitements, ne peuvent fournir aucune base à nos appréciations car ils se trouvent en quantités extrêmement variables dans les vins naturels.

Il reste cependant de cette partie de notre travail que si l'expert a la certitude qu'un vin, possédant une composition légèrement inférieure à la limite, a subi un traitement sulfiphosphaté, il pourra en toute conscience l'accuser de mouillage.

* * *

Nous avons pensé, d'autre part, que la détermination du pH des vins par la méthode basée sur les constantes d'inversion était à la fois trop longue et trop délicate pour être vraiment pratique.

Nous sommes parvenu à appliquer la méthode colorimétrique à ces déterminations, grâce à la propriété que possèdent les vins d'être des solutions tampons.

Les quelques résultats que nous avons pu obtenir, grâce à cette méthode, nous ont permis enfin de faire quelques comparaisons intéressantes avec ceux déjà obtenus par les quelques œnologues qui se sont occupés de cette question.

En ma qualité de Censeur de
tour, j'ai lu la Thèse ayant pour
titre :

*Etudes sur la composition et
l'analyse des vins.*

par M. Auguste GAGNIÈRE

Je pense que la Faculté peut en
permettre l'impression.

Montpellier, le 23 Juin 1927.

Le Professeur,
J. TARBOURIECH.

VU :

Montpellier, le 24 Juin 1927.

Le Doyen,
G. MASSOL.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 25 Juin 1927.

Le Recteur,
J. COULET.

BIBLIOGRAPHIE

- Arrêté fixant les méthodes que doivent suivre les laboratoires officiels pour l'analyse des vins.* Ann. des Fals., 1907, p. 76.
- Astruc (H.).** — *Produits œnologiques et réglementation.* Revue de Viticult. 1908, sd. sem., p. 118.
- *Expériences de Vinification.* Revue de Viticult., 1910, sd. sem., pp. 8 et 86.
- *Expériences de Vinification.* Rev. de Viticult., 1912, sd. sem., p. 93.
- *Les nouveaux procédés de vinification.* Rev. de Viticult., 1912, sd. sem., p. 621.
- *Les solutions sulfureuses phosphatées pour la vinification.* Progrès Viticole, 1921, sd. sem., p. 107.
- *Le phosphate d'ammoniaque en vinification.* Progrès viticole, 1924, sd. sem., p. 133.
- Auger (V.).** — *Sur l'emploi des indicateurs colorés en acidimétrie et en alcalimétrie.* — Conférence faite devant la Soc. Chim. de France, le 11 mars et le 8 avril 1921. Bull. Soc. Chim. XXIX (IV) 1921.
- Canals (E.).** — *Acidimétrie et Alcalimétrie.* Bull. de Phie du Sud-Est. 1924, pp. 84 et 150.
- *Année pharmaceutique,* p. 102.
- Carls (D^r P.).** — *Le métabisulfite de potassium et de sodium en œnologie.* Ann. des Fals., 1917, p. 228.
- *L'acide sulfureux en œnologie et en œnotechnie, avec rapport du comité technique et réponse de la douane américaine.*
- Clark (W.-M.).** — *The determination of hydrogen ions.* Baltimore, 1922, 2^e édit.
- Denigès.** — *Précis de Chimie Analytique.*
- Décret du 3 septembre 1907, art. 3. Les opérations licites en viniculture.* Ann. des Fals., 1910, p. 207.
- Dupont et Ventre.** — *Complément à l'étude de l'acide sulfureux en vinification.* Progrès viticole, 1907, 1^{er} sem.
- Dupont.** — *L'acide sulfureux en vinification.* Rev. de Viticult., 1908, sd. sem., pp. 230-253.
- *Sources de SO² et doses à employer.* Rev. de Viticult., 1908, sd. sem., p. 284.

- Dupont. — *Les additions de SO_2 à la cuve*. Rev. de Viticult., 1910, sd. sem., p. 250.
- *Les additions à la cuve et l'acide sulfureux*. Comm. au Congrès de Viticult., Ann. des Fals., 1912, p. 198.
- Filandeau et Boris. — *Produits œnologiques. Solut. nutritives pour les levures*. Ann. des falsif., 1923, p. 148.
- Fonzes-Diacon. — (D^r). — *Sur la casse blanche des vins*. Ann. des falsif., 1917, p. 152. C. R., Ac. Sc., 1917, p. 199.
- *L'excès de potasse dans les vins de 1921*. Ann. des falsif., 1921, p. 392.
- *Acide tartrique libre et potasse en excès dans les vins du Midi en 1923*. Ann. des falsif., 1924, p. 33.
- *Les sulfiphosphates ou vinificateurs*. Ann. des fals., 1924, p. 277 ; 1925, p. 228.
- *Les vins anormaux. Leur distinction des vins mouillés. Indice de tartré*. Ann. des falsif., 1925, pp. 532-606.
- *L'indice de tartré dans les vins naturellement anormaux du Gard, de l'Ardèche et du Lot*. Ann. des falsif., 1926, pp. 416-462.
- Gayon. — *L'acide sulfureux dans les vins. Avantages et inconvénients*. Ann. des falsif., 1908, p. 7.
- Genevet (R.). — Thèse. Doct. phie. *Recherches physico-chimiques sur quelques solutés injectables*, 1925.
- Guillaumin (Ch. O.). — *Sur la détermination colorimétrique de la concentration en ions hydrogène des liquides biologiques*. Journ. de phie et de chie. 7^e série, T. XXV, 1922, pp. 173-221-306.
- Hubert et Alba. — *Recherches sur les sulfiphosphates du Commerce*. Ann. des falsif., 1925, p. 231.
- Laborde. — *Revue de Viticult.*, 1909, t. XXXII, p. 561.
- *Sur les réactions de la casse blanche des vins*. Ann. des fals., 1917, p. 152. C. R. Ac. Sc., 1917, 441.
- Langlade. — *Le soufrage des vins et des fûts*. Mon. Vinicole, 1909, p. 122. Ann. des fals., 1909, p. 296.
- Mensio. — *Le carbonate d'ammoniaque comme vinificateur*. Ann. des fals., 1913, p. 59.
- Mestrezat. — *Dosage de l'acide tartrique dans les vins par évaporation*. Ann. des fals., 1909, p. 187.
- Mounier (P.). — *Pour comprendre la théorie du pH+*. Lyon pharmaceutique, 1926. Sept.-Oct., p. 1. Nov., p. 6.
- Pau. — Thèse Doct. phie. *Contribution à l'étude de la casse blanche des vins*, 1917.
- Rozzi. — *Note préliminaire sur la fermentation alcoolique en présence d'acide sulfureux*. Bull. Ass. ch., 1909, p. 561. Ann. des fals., 1910, p. 73.

Sémichon. — *Revue de Viticult.*, 1909, 2^e sem., p. 290.

— *Les solutions nutritives pour la levure.* Ann. des fals., 1925, pp. 133 et 223. Comm. S. E. R.

Talbourlech (P.-J.). — *Technique des analyses chimiques.*

Ventre (J.). — Thèse Doct. ès sciences, 1910. *Recherches sur les formes possible du phosphore dans les raisins et dans le vin.*

— *L'acide sulfureux en vinification.* Progrès viticole, 1912, p. 776.

— *Du rôle de l'acidité réelle dans la préparation et la conservation des vins,* 1925.

TABLE ANALYTIQUE

	Pages
<i>Avant-propos</i>	9
<i>Introduction</i>	11
 <i>Chapitre Premier. — Les solutions sulfureuses phosphatées en œnologie.</i>	
I. — Leur composition	17
II. — Inconvénients de leur emploi	21
III. — Leur action sur la composition des vins.....	23
 <i>Chapitre II. — Préparation, traitement et fermentation des vins.</i>	
I. — Préparation des vins	25
II. — Traitement des vins	28
III. — Fermentation des vins	28
 <i>Chapitre III. — Analyses des vins.</i>	
I. — Méthodes analytiques	32
II. — Résultats analytiques	34
III. — Interprétation des résultats	46
 <i>Chapitre IV. — De l'acidité réelle des vins.</i>	
I. — Considérations générales	52
II. — Détermination de la concentration ionique des vins.....	55
1° Par les constantes d'inversion	56
2° Par la méthode colorimétrique	58
III. — Conclusions.....	66
<i>Conclusions générales</i>	69
<i>Bibliographie</i>	71

